LAAN-H-GC002

絶縁油中微量 PCB 測定の簡易測定法マニュアル（第 1 版）に関する解説書

－「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」に関する実務者向け解説－

島津製作所

分析計測事業部　応用技術部

絶縁油中微量 PCB 測定の簡易測定法マニュアル（第 1 版）に関する解説書

－「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」に関する実務者向け解説－

1. 概論

昭和 47 年以降に製造され、PCB を使用していないとする電気機器等に、数 10mg/kg(ppm)程度の PCB に汚染された絶縁油を含むものが存在することが、平成 14 年 7 月に判明しました。微量 PCB 汚染廃電気機器等は、廃棄の際に PCB 廃棄物であるか否かを判断する必要があります。現在公定法とされる高分解能質量分析計を用いる測定方法（平成 4 年 7 月 3 日厚生省告示第 192 号）は精密な分析法ですが、複雑な分離操作と高額な分析機器が必要で分析費用が高額かつ分析に時間を要します。低濃度の PCB を含む電気機器類は極めて多数であり、迅速で低価格の分析法が求められ、必要な分析精度の得られると認められた分析法を「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定の方法」（厚生省告示第 192 号）の別表第 2 に定める方法と同様に精度良く測定できる方法（真値と測定値の差が±20%以内、繰り返し測定の変動係数が 15%未満及び検出下限値が 0.15 mg/kg以下）として活用することになり、平成 22 年 1 月に「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定マニュアル（第 1 版）」（環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）が公表されました。妨害物質のため分析の困難な試料も存在するため、このような試料については、現公定法（告示 192 号）に従って分析することになります。 今回の測定技術は、低濃度の PCB 製品そのもの（例えば KC-300、KC-400、KC-500、 KC-600）に汚染された絶縁油を測定対象とした技術であり、PCB 製品と組成が異なった試料の測定には適用できません。

各種前処理法と分析法がありますが、各種前処理法と分析法の組み合わせが規定されており、マニュアル記載以外の組み合わせによる分析法は認められていません。ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出(GC/ECD)法を適用した簡易定量法としては、「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」と「加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」があります。「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」は、前処理に新開発の分画カートリッジ *HARF* column ™-PCB（島津 GLC 取扱） を用いる「高分離、時間短縮、省溶媒、低コスト」が特徴の分析手法です。*HARF* column ™-PCB は簡単な操作で主要な夾雑成分である鉱物油（パラフィン・ナフテンなど）を 99%近く除去することができます。前処理方法の詳細については、「絶縁油中の微量 PCB の測定に関する 簡易測定法マニュアル（第 1 版－平成 22 年 1 月）」や *HARF* column ™-PCB の取扱説明書をご参照下さい。別途、前処理フローと、いくつかの操作について動画付きの PPT ファイル（CD-ROM にて配布）もご用意しております。ご入用の際には、弊社営業・代理店・島津ジーエルシーまでお申し付け下さい。

1.1　分析方法の概要

ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出(GC/ECD)法を適用した簡易定量法は、JIS 同様に PCB 総量の定量を行い、完全分離ではなく複数成分を重ねて検出し、重なっている成分を予め GCMS 等で定性して求めた係数[CB_0(%)]を用いて定量計算を行います。

分析条件として、内径 0.10㎜以上 0.32㎜以下のキャピラリカラムを使用したスプリット、スプリットレス注入または全量（オンカラム）注入方式が指定されています。そのため JIS とは異なり、パックドカラムによる分析は不可であり、パックド専用装置での分析はできないため、スプリット/スプリットレス注入ユニット（SPL）またはオンカラム注入ユニット(OCI)の追加が必要です。絶縁油残留の影響による感度低下等を避けるため高い分離能が要求されており、さらに回収率計算用に 2 種の内部標準を添加するよう指定されているため、内部標準成分を分離することが難しい内径 0.53㎜のワイドボアカラムは使用できません。内部標準成分は回収率計算にのみ使用し、定量計算には内部標準法ではなく、外部標準法（絶対検量線法）の 1 点検量で定量計算を行います。1 点検量で定量計算を行うため、検量線作成の標準試料濃度により、定量誤差が異なります。

1.2　測定に関する注意点

分析に際しての共通項目として、「微量 PCB 汚染油と呼ばれる油においても、その濃度はまちまちであり、数千 mg/kg にのぼる比較的濃度の高い油もあれば、ほとんど PCB を含まない油まで存在する。基準値である 0.5mg/kg 付近の分析にあたっては、高濃度試料を取り扱ったことによる実験室の汚染や、試料間のクロスコンタミネーションに気を付ける必要がある。分析実験室が、高濃度の PCB 汚染を一度受けてしまうと、クリーンアップして再開することが困難な場合がある。従って、試料の採取、実験室での分析にあたり、高濃度かどうかの事前試験を行うことも選択肢の一つである。」と記載されています。

測定に際しては、微量 PCB 測定であることを念頭に、

- 試料濃度の事前確認方法の確立
- 試料採取や各種前処理に使用する器具類の管理
- 作業場所の確保や維持管理
- 機器測定に影響のある妨害成分等のクロスコンタミネーションへの対応
- 標準試料の管理方法
- 各種ブランク試験により妨害成分の確認　等々

について、充分な注意が必要となります。

2.　高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法に関する解説

ここからは、「絶縁油中の微量 PCB の測定に関する簡易測定法マニュアル（第 1 版ー平成 22 年 1 月）」「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」で測定する場合の関連部分についてご説明いたします。前処理方法に関しては、マニュアル第 2 章や *HARF* column ™-PCB の取扱説明書に詳細が記載されていますので、それらをご参照下さい。別途、前処理フローと、いくつかの操作について動画付きの PPT ファイル（CD-ROM にて配布）もご用意しております。ご入用の際には、弊社営業・代理店・島津ジーエルシーまでお申し付け下さい。

2.1　GC/ECD 法に関する概論

2.1.1　分離カラム

簡易定量法の分離カラムの項に、「内径 0.10mm 以上 0.32mm 以下及び長さ 10m 以上のキャピラリーカラム。使用する GC カラムは、分析例と同等の分離性能をもつもので、PCB 全 209 各化合物の溶出位置が実際の測定に採用する GC 条件において判明していなければならない。」と記載されており、測定条件例として Restek 社製 Rtx-5MS(0.32mmI.D.×30m , df=0.25μm)を使用しています。

2.1.2　定量方法

定量方法については、JIS のように予め決められた係数[CB_0(%)]がマニュアルには明示されておらず、複数成分を重ねて検出しているため、「標準物質として KC-mix を使用し、各ピークにおける CB_0(%)を元に濃度計算を行う。なお、GC カラムの長さや内径や液相の種類、膜厚、劣化具合、GC オーブンの昇温条件、キャリアガスの種類や流速、メイクアップガスの流量、使用する機器などにより、PCB 異性体の溶出パターン（ピークの出現状態）は異なり、結果として各ピークの CB_0(%)が変化する。」、「JIS K0093:2006ー工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル（PCB）試験方法の付属書 2 表 1 の PCB 異性体溶出パターンと CB_0（%）は同付属書 2 図 1 と合致しないため、この表を参照するのを避ける」との記載もあり、「実試料の測定前に、それぞれの測定条件で KC-mix を用い、各ピークの CB_0(%)を求めておく必要がある」と記載されているため、事前に各ピークに重複する成分を確認し、各ピークの係数[CB_0(%)]（＝存在比）を求める必要がありますが、係数計算の具体的な方法については明記されていません。（マニュアルを読んだだけでは簡単に定量計算は出来ません。）

2.1.3　内部標準物質

内部標準物質については「キャピラリカラム（内径 0.10 から 0.32mm）を用いた GC/ECD による測定手法には、PCB 製品中に含まれない若しくは極めて含有率の低い異性体で、使用する GC の測定条件（カラムの条件も含む）において、PCB 製剤中に含まれる主要な異性体と分離できる（主要な異性体の定量に影響しない）異性体を使用する。この際、使用する GC の測定条件において保持時間の短い異性体と長い異性体の 2 異性体を内標準物質として使用することが望ましい」と記載されています。

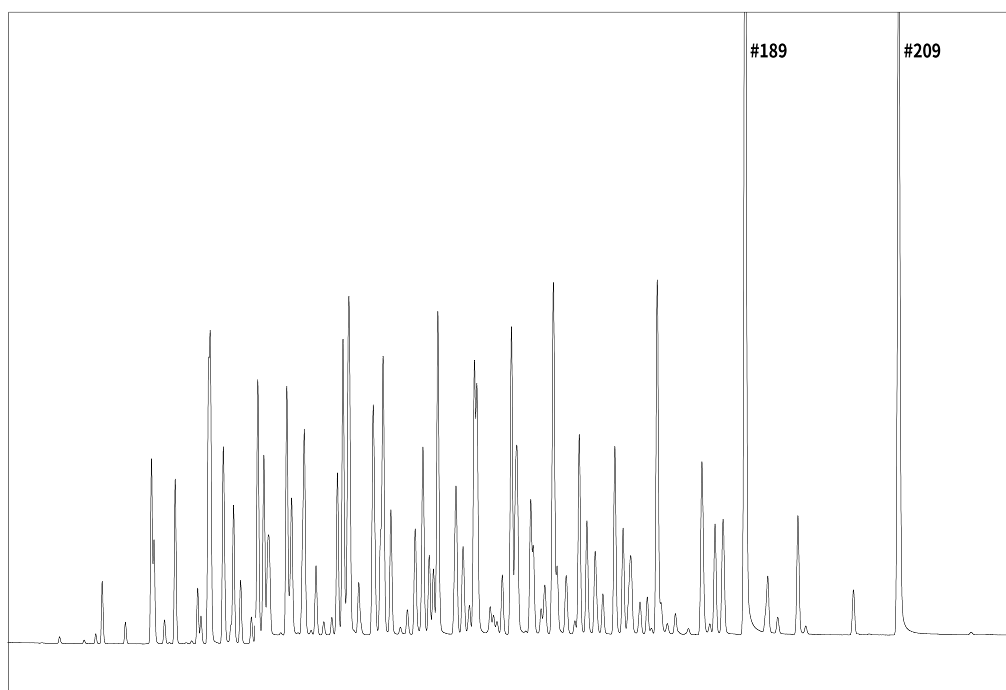


図 1　KC-Mix 100ng/mL +#189&#209 10ng/mL のクロマトグラム

この例では、前処理による回収率確認のために 2 種の内部標準物質（クリーンアップスパイク[IS-1(#189)]とシリンジスパイク[IS-2(#209)]）を 10ng/mL ずつ添加して測定しています。実試料にも最終試料検液と同一濃度になるよう添加し、クリーンアップスパイクの回収率が[70%以上 120%以下の範囲から外れるときは再度前処理を行い再測定する]と記載されています。

2.2　精度管理

本マニュアルには、精度管理について詳細に言及されています。(標準作業手順書の作成、機器性能試験、分析性能試験などの内部精度管理と外部精度管理)

2.2.1　内部精度管理－GC 性能試験

GC/ECD 分析に関する主な内容は、内部精度管理として［GC 性能試験］について以下の項目が規定されています。

「ピーク形状」、「ベースライン」、「ゴーストピーク」、「分離度」、「保持時間」について、確認方法が記載されています。

2.2.1.1　標準試料濃度に対する指示値の直線性

「標準液濃度に対する指示値の直線性」には、

- ・ RRF の算出用又は検量線作成用標準液の濃度は、全試料の GC 検液 PCB 濃度をカバーしていることが望ましい。
- ・ ある濃度までは濃度範囲を広く取ると最小二乗法で求める検量線の r^2 値は、1 に近づく傾向があり、濃度範囲を広く取りすぎると GC 応答値の直線性を、r^2 値を使って評価することに意味がなくなるため、適正な検量濃度範囲で定量する必要がある。
- ・ カネクロール等量混合標準(KC-mix)を用いる検量濃度範囲の下限は、検出下限値（0.15mg/kg)相当の絶縁油試料を分析法で定めた前処理で得られる検液濃度とする。
- ・ 上限は機器のダイナミックレンジによるが、下限は数百倍程度が目安になる。
- ・ これらの濃度範囲の中で、5 段階程度の標準濃度系列を調製し、RRF 算出及び検量線を作成する。(RRF を用いて定量する場合の、標準液濃度に対する指示値の直線性の基準は、CV%が 20%以下であることを目安とする。)
- ・ 最小二乗法で求めた回帰直線については、r^2 値が 0.99 以上あることを目安とする。

との記載があります。

GC/ECD では[ΣCB_0(%)],[ΣCB_2(%)]等から PCB 総量を計算しており、一般的な定量計算方法とは異なります。感度補正係数[K 値]計算も 1 濃度の標準試料で求める 1 点検量です。直線性を評価する場合には、通常行われるような複数濃度の標準試料による多点検量線（濃度と面積値）を作成するのではなく、予め 1 濃度の標準試料[100ng/mL 0.1ppm]を用いて感度補正係数[K 値]を求めておき、その他濃度の標準試料を試験溶液同様に定量計算して[ΣCB_2(%)]を求め、標準試料濃度と得られた[ΣCB_2(%)]の相関関係から評価します。マニュアルにも「標準液濃度に対する指示値の直線性」と記載されており、標準試料の PCB 濃度と得られた[ΣCB_2(%)]（　定量値）で直線性を評価します。PCB 濃度が低くなると、相対感度の低い小さなピークは検出されなくなりますが、元々小さな

ピークの係数[CB_0(%)] は小さい値が割り振られているため、[ΣCB_2(%)]への影響は小さく直線性への影響も小さくなっています。計算上、感度の高い＝係数[CB_0(%)]の大きなピークさえ検出できれば、非常に微量域まで定量可能となりますが、低濃度域の定量値については、「S/N 比が 3 以上のピークの CB%を KC 等量混合標準の CB%表を使って合計した時に 80%以上となる濃度とする。」と記載されています。

要約すると、

・[K 値]を求めるには、基本分離パターン同様に全ピークが検出できる濃度の標準試料を使用する。

・低濃度域は、PCB 濃度の 80%以上を構成するピークが検出できれば定量できる。
→全ピークを検出しなくても定量可能

ということであり、具体的には、以下のような手順となります。

・KC-Mix 100ng/mL 標準溶液を分析して、[K 値]を求めます。
100ng/mL 標準溶液を絶縁油試料中濃度に換算すると 4mg/kg となり、絶縁油試料中基準値(0.5mg/kg)相当の検液濃度は、12.5ng/mL となります。

・各種濃度の KC-Mix 標準溶液を分析して[ΣCB_2(%)]を求め濃度指示値を計算します。
絶縁油試料中検出下限値（0.15mg/kg）相当の検液濃度は、3.75ng/mL となります。

・KC-Mix 濃度と濃度指示値から RRF 算出や検量線を作成して評価します。

感度補正係数[K 値]を求める際の標準試料濃度は[100ng/mL]と記載されており、係数[CB_0(%)]を求めた基本分離パターンと同一本数の全ピークが検出されていれば計算可能です。

定量精度を重視するのであれば１点検量であるので、目的濃度付近の標準試料を使用するのが最も良いことになりますが、実試料で検出される PCB 組成は KC-Mix ではなく、KC 単体（KC-300 or KC-400 or KC-500 or KC-600）である場合が殆どです。[K 値] （検量線）は KC-Mix で求めますが、実試料（KC 単体）を定量する場合には全ての[K 値]は使用しないことになります。KC-Mix（等量混合） 100ng/mL 標準溶液の KC 単体濃度は 25ng/mL（絶縁油中 PCB 濃度 1mg/kg 相当）となります。

本定量法の傾向として、検量点濃度よりも低濃度側では多少高めに定量され、逆に検量点濃度よりも高濃度側では多少低めに定量されます。最も定量精度が要求される絶縁油中 PCB 濃度 0.5mg/kg に相当する試料検液濃度(12.5ng/mL)をより正確に、また真値よりも低く定量されてしまうことを防ぐために、KC 単体濃度として基準値(相当濃度の 12.5ng/mL)付近でかつ高濃度側の KC 単体濃度 25ng/mL となる KC-Mix 100ng/mL 標準溶液を使用しています。

微量分析に拘り過ぎて低濃度[検出下限の 3.75ng/mL]の標準試料を使用して[K 値]を求めると、未検出ピークの感度補正係数[K 値]は計算出来ず、定量誤差がかえって大きくなり、定量値も低めに計算される場合があります。

2.2.1.2　ダイナミックレンジ

- 測定法の適用目的は、絶縁油中の PCB 濃度が 0.5mg/kg を超過しているかどうかを判定することにあるが、基準値以上の濃度の正確さを担保する必要条件として、試料検液は装置のダイナミックレンジ内で定量される必要がある。
- ECD 及び MS のダイナミックレンジは機種及び装置のコンディションによって異なることから、使用する装置毎にダイナミックレンジを求めておく必要がある。
- ダイナミックレンジは、測定対象成分の検量線からのズレ（乖離度）が±10%以内の範囲 (Introduction to Gas Chromatography CGC-108.Detector(1999)) 。
- 検量線作成用 PCB 標準を測定し検量線を作成する（又は RRF を求める)。
- この濃度範囲より高濃度(C_n)の標準溶液を同じ条件で測定し、作成しておいた検量線（又は RRF）を使って定量値(C_C)を計算し、乖離度(Dev.)を計算する。
  ［Dev.＝（C_C－C_n）／C_n×100］
- 乖離度が±10%を超える濃度領域での測定は測定誤差が大きくなり好ましくない。
  この場合、試料を適当な濃度に希釈して再定量する。

と記載されています。

実際に分析した場合の乖離度測定例を表 1 に示します。

表 1　乖離度測定例（Split 注入法、SPL-R=1：3、注入量 2μL)

標準試料濃度[ng/mL]	3.75	10.0	20.0	50.0	100.0	200	500
絶縁油中 KC-Mix 濃度 [mg/kg]	0.15	0.40	0.80	2.00	4.00	8.00	20.00
絶縁油中 KC 単体濃度 [mg/kg]	0.0375	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
測定濃度[ng/mL]	4.05	10.4	20.2	50.2	100.0	189	429
乖離度%(Dev.)	8.1	4.0	0.8	0.5	0.0	-5.3	-14.2

上記結果であれば、最終検液中濃度が 200ng/mL を超える場合は、試料を希釈して再定量することになります。

2.2.1.3　装置検出下限値（Instrument Detection Limit, IDL）

一連の測定前に実施し、必要な感度を満たし、大きな変動がないことを確認します。ECD の感度安定性が質量分析計に比べて優れており、ECD の IDL は S/N 比を使って算出する。ECD の IDL は、

① 採用した試験方法の GC/ECD 条件に従って、0.15mg/kg×分析法の濃縮率相当濃度の KC 等量混合標準液を測定し、得られたクロマトグラムピークを同定する。

② 同定したピークの S/N 比（シグナル高さ/ノイズ高さで評価する）を求める。

③　S/N 比が 3 以上のピークの CB%を KC 等量混合標準の CB%表を使って合計した時に 80%以上となる濃度とする。

ー例えば、KC 等量混合標準の GC/ECD クロマトグラム（マニュアルの図 1.2.2）において総 PCB 濃度の 80%を構成するピーク番号は、4, 7, 8, 10, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 25, 26,27, 32, 33, 34, 36, 39, 40, 43, 44, 47, 49, 52, 53, 58, 59, 64, 69, 74, 80, 84 であり、これらのピークの中で 43 番（CB%：0.93%）が 80%の境目に当たる。ノイズレベルを計測する場合、ピーク間隔が詰まっているためにピーク近傍（目安としてピークの半値幅の 10 倍程度）で計測できない場合は、ピークの前後双方に計測位置の選択を広げて 2 点のノイズの平均値を用いて S/N 比を計算。

と記載されています。

「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」の場合、絶縁油試料中検出下限値（0.15mg/kg）相当の最終検液濃度は 3.75ng/mL となります。使用する係数[CB_0(%)]の大きな数値のピークから積算して、総 PCB 濃度の 80%（[ΣCB_0(%)]の 80%）となる境目のピークについて S/N 比を計算し、S/N 比が 3 以上であることを確認します。

IDL は、検液濃度と得られた S/N 比から[S/N 比＝3]となる濃度を比例計算すれば求めることが出来ます。

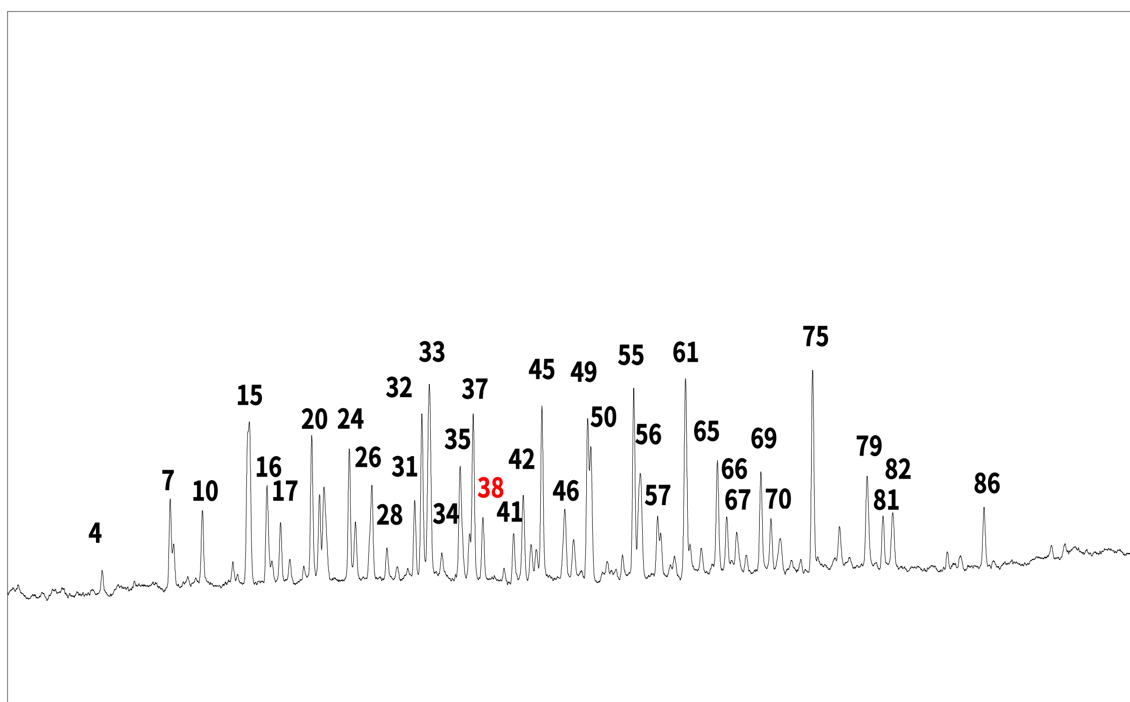


図 2　KC-Mix 3.75ng/mL(試料中濃度 0.15mg/kg)のクロマトグラム

（Split 注入法、SPL-R=1：3、注入量 2μL)

2.2.1.4　キャリーオーバー

連続測定で前後の試料濃度差が大きければ、キャリーオーバーの影響が大きくなるため、キャリーオーバーが問題となる濃度差を把握しておくことが望ましいと記載されています。

濃度差を変えた高濃度標準液と低濃度標準液を交互に分析して確認します。

2.2.1.5　感度の時間変動

GC の感度は時間変動するため、濃度を正確に定量するには、一定濃度の標準液を定期的に測定（濃度系列中間濃度の標準液を 1 日 1 回測定）して検出器感度が許容範囲以上の変動が認められる場合は、濃度系列標準液を再測定し、RRF を再計算もしくは検量線を再作成する必要があると記載されています。

2.2.2　内部精度管理－分析性能試験

［分析性能試験］としては、以下の実施項目が列記されています。

2.2.2.1　添加回収試験

絶縁油試料分析開始前や分析者・機材等変更があった時点など年 1 回以上の頻度で実施して確認します。

実試料測定開始前に、標準試料もしくは PCB で汚染されていない絶縁油に KC 等量混合標準液（ヘキサン）を 0.5mg/kg 前後となるよう添加して調製し、採用する分析マニュアルに基づき作成した SOPs に従って操作して、回収率が 70～120%であることを確認すると記載されています。

2.2.2.2　ピーク形状・ベースライン・ゴーストピーク・保持時間

絶縁油との分離が不十分な試料を GC 測定した場合、ピーク形状の悪化、ベースラインドリフトや波打ち、ゴーストピークの出現、保持時間の変化（通常遅れ）がみられることが多いため、自主的に評価基準を設けて、全検体の測定結果を管理すると記載されています。

2.2.2.3　操作ブランク

測定バッチ毎に 1 検体以上の頻度で実施し、濃度換算して 0.05mg/kg 以下であることを確認します。操作ブランク試料から PCB 濃度が 0.05mg/kg 以上検出された場合は、原因を解消した後、同一バッチの基準値超過検体を再分析する。但し、操作ブランク試料の定量値は、ピーク面積値が装置の検量範囲以下になることが多く、正確な定量が出来るよう定量方法を工夫する必要があると記載されています。

2.2.2.4　分析法検出下限値（Method Detection Limit, MDL）

絶縁油試料分析開始前や分析者・機材等変更があった時点など年 1 回以上の頻度で実施して確認します。

標準試料もしくは PCB で汚染されていない絶縁油に KC 等量混合標準液（ヘキサン）を 0.45～0.5mg/kg（総 PCB 濃度）となるよう添加して調製し、各分析法の適用が認められている絶縁油の種類毎に 7 回程度繰り返し分析を行い、一連の分析値標準偏差($\sigma_{n-1,M}$)を使用して式 [$MDL_{method}=t(n-1,0.05)\times\sigma_{n-1,method}\times 2$]で計算し、0.15mg/kg 以下であることを確認する。MDL 算出方法は、平成 20 年度版化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 21 年 3 月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課）に従うと記載されています。上記手引きにおける[t(n-1,0.05)]は、「危険率 5%、自由度 n-1 の t 値（片側）」と記載されており、表 2 の数値が掲載されています。

表 2　危険率 5%、自由度 n-1 の t 値（片側）

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	t(n-1,0.05)、片側
5	4	2.1318
6	5	2.0150
7	6	1.9432
8	7	1.8946
9	8	1.8595
10	9	1.8331

KC-Mix を添加した絶縁油を用いて一連の処理を行い、[ΣCB_2(%)]から試料中濃度を求めます。各定量計算結果の標準偏差($\sigma_{n-1,method}$)を求め、表 2 の数値[繰り返し回数 7 回の場合は、1.9432]を使用して計算します。MDL 計算の例を表 3 に示します。

表 3　MDL 測定例

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	標準偏差 ($\sigma_{n-1,method}$)	MDL
試料中濃度 [mg/kg]	0.55	0.51	0.53	0.56	0.53	0.51	0.53	0.018	0.07

2.2.2.5　クリーンアップスパイク内部標準回収率

分析操作精度（確度）管理のため、全検体にクリーンアップスパイク内部標準物質を添加して測定する。クリーンアップスパイク内部標準物質は、PCB 製品に含まれない成分であり、かつ PCB 製品に含まれる成分とクロマト分離することが必須条件で、更に油成分と PCB 成分をカラムクロマト分離する分析法では、そこでの PCB 化合物の挙動を

代表する成分であることが求められる。クリーンアップスパイク添加内部標準の回収率が 70～120%であることを確認し、範囲外の試料については原因を解消した後で再測定すると記載されています。「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」の場合、[IUPAC 番号#189]を使用し、試料への添加量は 40ng（試料 0.1g に対して 2000ng/mL 溶液を 20μL 添加）として、最終検液中濃度は 10ng/mL（回収率 100%の場合）となります。

実施頻度としては、表 1.5.1 に「同種の絶縁油試料の内 1 検体以上」と記載されています。分析法検出下限値の項には、「絶縁油全種に KC-Mix を添加して 7 回程度繰り返し測定を行う」となっていることから、分析法検出下限値(MDL)確認用試料にクリーンアップスパイクを添加すれば、同時に確認可能です。その際、1 検体だけに添加するのではなく全検体に添加しておく方が、分析法バリデーションとしてはより良いと考えられます。

2.2.2.6　二重測定

全検体数の 5%以上の頻度で実施し、定量濃度に優位な差がないことを確認します。MDL の 3 倍以上濃度試料について、[2 検体の濃度差/2 検体の濃度平均値×100]を計算して 20%を評価基準とし、これを超えた場合は当該ロットの分析は再測定とすると記載されています。

実施方法の評価基準に「定量値が 0.5mg/kg 以上の試料について再分析を行う」との記載があり、「定量値が 0.5mg/kg 以上」の試料出現率が全検体数の 5%以上であれば、任意の試料（全体の 5%）を再測定して評価します。「定量値が 0.5mg/kg 以上」の試料出現率が全検体数の 5%未満であれば、PCB 成分未検出試料や定量下限値以下の試料では正確な二重測定の評価はできないため、例えば、予め PCB を 0.5mg/kg 以上添加したコントロール試料を定期的に測定しておき再測定する、もしくはクリーンアップスパイクは必ず検出されるため同一の未検出試料を分析して面積値を比較することで評価する方法等も考えられます。二重測定の詳細に関しては、分析依頼者と分析機関の間で整合性のある SOP を規定し運用して下さい。

2.2.2.7　測定の棄却と再測定

実際の測定において、分析の精度が良くないと判断される場合、当該の測定データを棄却し、再測定を行うこととすると記載されています。

機器分析法による場合、1 ロット 20 検体を例として、

- 回収率が 70～120%であれば、クロマトパターンが不適切な当該データを棄却して再測定
- 二重測定データ平均値別±20%のズレがある場合は、ロットの全データを棄却

が挙げられています。

しかしながら、ロットやバッチに関する明確な規定は無く、自由度のある規定であるため、測定の棄却に関しては分析依頼者と分析機関の間で整合性のある SOP を規定し運用して下さい。

その他、［分析法の修正方法］や［データの品質保証］についても規定され、「外部精度管理」や「数値の取り扱い」についても記載されています。

3.　Shimadzu PCB-kit 使用方法

絶縁油中の微量 PCB の測定に関する簡易測定法マニュアルでは、KC-Mix を分析して、係数[CB_0(%)]を独自に求めることになっていますが、HR GC-MS 等で KC-Mix に含まれる PCB 成分を定性して GC/FID 等を使用して係数[CB_0(%)]を求めることは非常に煩雑な作業を伴います。更に同一カラム・分析条件において、PCB 全 209 異性体の溶出位置を確認することが求められています。そこで島津グループでは、島津テクノリサーチ(STR)が提案した「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」の分析条件をトレースし、マニュアルに紹介されている分析例と同一の分離パターンとすることで、既に求めた係数[CB_0(%)]を使用して定量計算を行うことを推奨します。

島津製作所としては、同一条件で採取したデータは PDF ファイルで Web 公開し、Shimadzu PCB-kit として無償提供しています。PDF ファイルには GCsolution のメソッドファイルが埋め込まれており、分析条件はもちろん、化合物テーブルにはピーク名(No.)や係数[CB_0(%)]、PCB 塩素数毎のグルーピングも設定されているため、Restek 社製カラム(Rtx-5MS 0.32mmI.D.×30m , df=0.25μm)を購入すれば、簡単に分析を始めることができます。

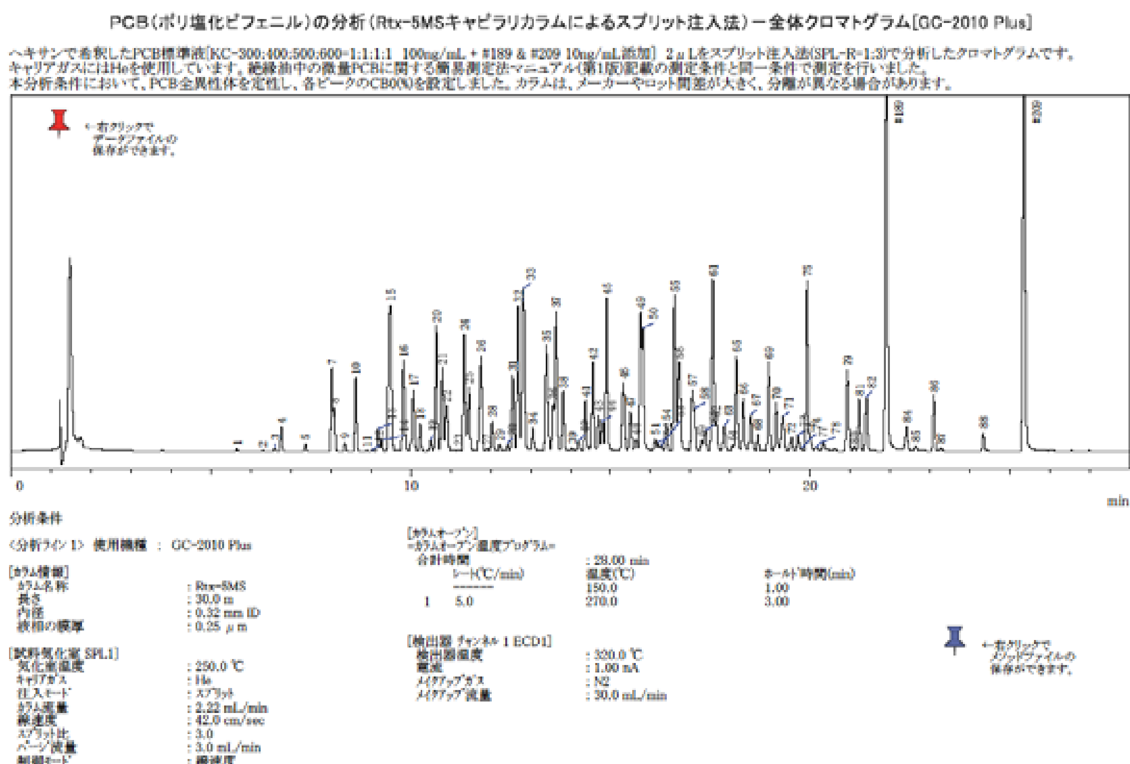


図 3　Shimadzu PCB-kit データ

GCsolution をご使用でない場合には、*HARF* column ™-PCB 取扱説明書の係数[CB_0(%)]をデータ処理装置の同定テーブル(ID Table)に設定して下さい。

Shimadzu PCB-kit のデータは、マニュアルの付図 2.1.1.1.と分析条件と分離パターンは同一ですが、ピーク数やピーク番号、係数[CB_0(%)]が多少異なり、総 PCB 濃度の 80%を構成するピークの中では成分名[No.38]が 80%の境目となります。装置検出下限値(IDL)確認の際には、成分名[No.38]ピークの S/N 比を計算して S/N 比≧3 であることをご確認下さい。

3.1 使用カラムとキャリアガス、分離パターンの調整（分析条件の最適化）

分析条件詳細はマニュアル記載の通りで、カラムも同一である必要があります。特にカラムについて、5%フェニル 95%メチルシリコン液相のカラムは、メーカーにより液相構造が大きく異なります。液相構造が異なれば分離挙動も異なり、同一分析条件でも同一分離パターンにならない可能性があります。同一メーカーでも、**-5 と**-5MS では液相構造が異なる場合があるため、無用なトラブルを回避するためにも本分析には Restek 社製 Rtx-5MS(0.32mmI.D.×30m , df=0.25μm)の使用をお勧めします。

キャリアガスに N_2 を使用した場合、同一分離パターンにはならないため、Shimadzu PCB-kit の係数[CB_0(%)]は使用できません。キャリアガスには必ず He をご使用下さい。

お求め頂いた Rtx-5MS(0.32mmI.D.×30m , df=0.25μm)を装置に取り付け、GCsolution ー環境設定のカラム情報等を入力して、Shimadzu PCB-kit に埋め込まれているメソッドファイルを使用して分析を開始します。Shimadzu PCB-kit の標準試料(KC-Mix 100ng/mL)分離パターンを参照しながら、同一分離パターンとなるように分析条件を調整して下さい。分離パターンを同一にすることではじめて、Shimadzu PCB-kit の係数[CB_0(%)]を使用した定量計算が行えます。同一分析条件であっても、マニュアル分析例と分離パターンが異なる場合には、分析条件の微調整が必要です。（殆どの場合は、キャリアガス線速度変更で調整可能です。）

標準試料(KC-Mix 100ng/mL)を使用して同一分離パターンになることを確認し、Shimadzu PCB-kit の係数[CB_0(%)]から感度補正係数[K 値]を求めて定量計算を行います。

3.2 注入法選択

注入法は、スプリット法もしくはスプリットレス法が規定されており、微量分析を行うのであれば、感度面ではスプリットレス法が適しています。
一方でカラム導入量が多いと、試料中夾雑成分による検出器への影響も大きくなるため、検出器への負荷も大きくなります。「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法」の絶縁油除去効率は高いので、あまり気にする必要は無いのですが、求められる感度（装置検出下限値）を満たしていれば、スプリット法で運用した方が、検出器の長期安定性は向上します。

3.3　ピーク保持時間の修正（化合物テーブルの編集）

使用装置で標準試料(KC-Mix 100ng/mL)を分析したデータと Shimadzu PCB-kit に収載されている参考データは、同一分離パターンでも各ピークの保持時間は同じではありませんので、Shimadzu PCB-kit のメソッドファイル中化合物テーブルの保持時間を修正する必要があります。

修正方法は、

1. 再解析画面－データ解析画面に使用装置で標準試料(KC-Mix 100ng/mL)を分析したデータを読み込みます。
   データ採取の際［サンプル量＝100（初期値)］として下さい。他の数値が入力されていると、定量計算が正しく行われません。
   （GCsolution が「希釈率　有り」である場合には、データ採取の際［サンプル量＝1（初期値)］として下さい。）
2. メニューバーの[ファイル]－[参照データファイルを開く]で Shimadzu PCB-kit に埋め込まれている標準試料(KC-Mix 100ng/mL)データを開きます。
3. クロマトグラム上で右クリックして[ピーク位置確認線]をクリックし、チェックマークを表示させます。
4. メソッドファイルの波形処理パラメータで、[表示]→[編集]として、[化合物テーブル]タブをクリックし、各ピークの保持時間セルをクリックすると参照データ（ピンク色クロマトグラム）ピーク位置に赤色ピーク位置確認線が表示されます。
5. 黒色で表示されている使用装置で採取した標準試料(KC-Mix 100ng/mL)データの相当ピーク頂点時間付近（強度軸は任意の位置）をクリックすると、赤色ピーク位置確認線が移動して、同時に[化合物テーブル]の保持時間も変更されます。

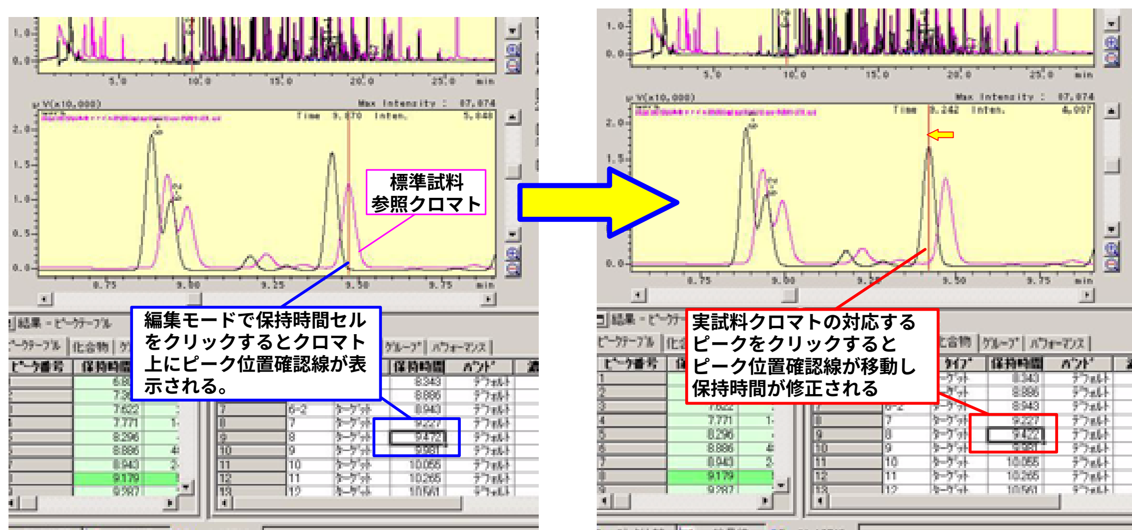


図 4　GCsolution－化合物テーブルの保持時間を変更する方法

6. 各ピークが、思うような波形処理になっていない場合には、[波形処理]タブの各種パラメータを変更、もしくは手動波形処理を行って下さい。（手動波形処理を行った場合には、処理後手動波形処理テーブルを閉じて下さい。テーブルが表示されたままだとピーク位置確認線による保持時間変更操作が行えません。）
7. PCB以外の妨害成分が検出されている場合は、保持時間許容幅（Window%やBAND）を変更して PCB 成分として同定・計算されない様に設定して下さい。
8. Shimadzu PCB-kit に埋め込まれている標準試料データで検出されているピークが使用装置で分析した標準試料データで未検出の場合は、化合物テーブルの該当する行を削除（右クリックメニューで選択）し、[ΣCB_0(%)]から該当ピークの[CB_0(%)]を差し引き、最終定量計算の[ΣCB_0(%)]も変更します。
9. 保持時間が異なる全ピークについて同様の作業を行い、[編集]→[表示]とすると変更が確定されます。
10. 波形処理パラメータの[定量処理]タブの定量パラメータが「定量計算法＝外部標準法」「最大レベル＝1」であることを確認して下さい。
11. メニューバーの[ファイル]ー[データとメソッドファイルを上書き保存]もしくは[メソッドに名前を付けて保存]を選択して、メソッドファイルを保存します。
12. 検量線画面やバッチ再解析で、使用装置で採取した標準試料(KC-Mix 100ng/mL)データを使用して検量線作成操作を行えば [K 値]が計算されます。メニューバーの[ファイル]ー[データとメソッドファイルを上書き保存]もしくは[メソッドに名前を付けて保存]を選択して、メソッドファイルを保存します。
13. [K 値]計算後に保存したメソッドファイルを使用して分析を行えば、濃度欄に[CB_2(%)]が計算されます。

    但し、[K 値]計算の際、化合物テーブルから除外した成分は、計算されません。

実試料分析の前に、濃度の異なる標準試料(検出下限の KC-Mix 3.75ng/mL や 200ng/mL など)を分析して[ΣCB_2(%)]を計算し、規定の誤差範囲内で正しく定量できることを必ず確認して下さい。

3.4 Excel ファイル使用法

試料中 PCB 濃度を計算するためには、2 種の内部標準物質から回収率を求めて計算する必要があるため、JIS 定量計算法のようにデータ処理装置(GCsolution)だけで試料中 PCB 濃度計算ができず、別途計算が必要になります。電卓でも可能な程度の単純な計算ですが、煩雑なため通常 Excel 等を使用して簡便に行います。前処理情報(試料量や最終溶液量)や内部標準物質の面積値など必要項目のみを入力(GCsolution から copy&paste)すれば計算可能な Excel ファイルも合わせて Shimadzu PCB-kit に収載し、Web 公開で無償提供しています。Excel ファイルは、PCB の塩素数分布も合わせて表示できるようになっています。
試料情報等、必要な項目を追加して、野帳の雛形としてもご活用下さい。

高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリGC-ECD法による定量計算

試料前処理情報

絶縁油試料秤量重量	0.100	g
粗精製試料液量	2.0	mL
精製操作用分取量	0.5	mL
精製試料液量	1.0	mL
精製試料希釈倍率	1	倍

GC分析結果

標準試料情報

標準試料濃度	100	ng/mL
標準試料ΣCB0%	99.931	
内部標準物質No.1(クリーンアップスパイク)面積値	311848	
内部標準物質No.2(シリンジスパイク)面積値	314345	
RRF	0.992057	

試料溶液分析結果

内部標準物質No.1(クリーンアップスパイク)面積値	311848	
内部標準物質No.2(シリンジスパイク)面積値	314345	
クリーンアップスパイク回収率(%)	100	%

グループ名	CB2%	存在比(%)
DiCBs	0.104	1.5
TrCBs	1.670	23.6
TeCBs	2.211	31.3
PeCBs	1.197	16.9
HxCBs	1.063	15.0
HpCBs	0.633	9.0
OCBs	0.192	2.7
NCBs	0.000	0.0
ΣCB2%	7.071	

定量結果

試料中PCB濃度　0.283　mg/kg

図 5　Shimadzu PCB-kit　定量計算用 Excel ファイル

マニュアルには「今回の測定技術は、低濃度の PCB 製品そのもの（例えば KC-300、KC-400、KC-500、 KC-600）に汚染された絶縁油を測定対象とした技術であり、PCB 製品と組成が異なった試料の測定には適用できません。」と記載があります。PCB の塩素数分布情報は、実試料から抽出された PCB が KC-300(主成分 3 塩素)、KC-400(主成分 4 塩素)、KC-500(主成分 5 塩素)、KC-600(主成分 6 塩素)のいずれかであることを判別するために有効です。各ピークを塩素数毎にグルーピングして計算することで、試料中 PCB の塩素数分布が判別できるため、Shimadzu PCB-kit のメソッドファイルには塩素数毎のグルーピング設定も行ってあります。（グループ毎に検量線は作成できませんので、[濃度和]設定となっています。）[ΣCB2(%)]を計算するため Excel ファイルにグルーピング結果を GCsolution から copy&paste することで、同時に存在比から塩素数分布をグラフ化しています。グラフから塩素数分布や、PCB 以外の成分を誤定量していないかなどが判別できます。

使用方法の詳細については、Excel ファイルの Tutorial Sheet をご参照下さい。

3.5　KC-300,KC-400,KC-500,KC-600 クロマトグラム使用法

KC-300、KC-400、KC-500、KC-600 単独の標準試料を分析し、クロマトグラムを比較すればさらに容易かつ確実に判別が可能です。KC-Mix と合わせて同一条件で採取した KC-300、KC-400、KC-500、KC-600 それぞれ単独標準試料のクロマトグラムを合わせて公開しています。これらのデータに関しては、メソッドファイルではなくデータファイルそのものを埋め込んでいます。埋め込まれたデータファイルを GCsolution で開けば、参照クロマト表示やデータ比較も可能となります。保持時間やピーク強度が異なる場合でも、データ比較ではデータ毎に時間軸移動や拡大･縮小も可能であるため簡単に比較可能です。

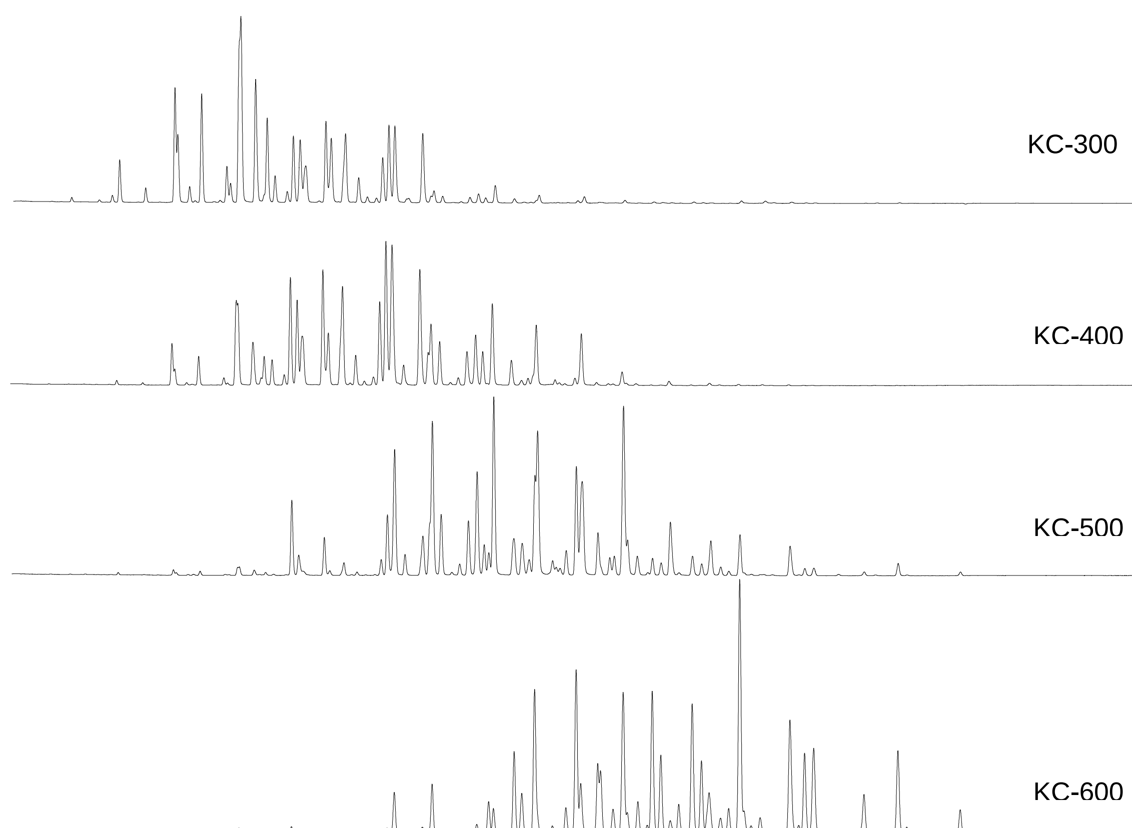


図 6　KC-300,KC-400,KC-500,KC-600 単独標準試料のクロマトグラム

4.　測定に関する注意点

4.1　試料のクロスコンタミネーションについて

　試料前処理によるクロスコンタミネーションについてはマニュアルにも記載されていますが、内部精度管理等で使用する各種標準試料のクロスコンタミネーションも注意が必要です。ECD は最も感度の高い GC 検出器ですが、選択性は余り高くなく、C=O 結合を有する化合物など様々な親電子性化合物を検出可能です。原理上感度の無い化合物（炭化水素類やシリコン系化合物）であっても、検出器導入量やセルの状態によって、プラスピークやマイナスピークとなることがあります。ピークにならなくとも目的成分の感度を抑制する要因となることもあります。そのため絶縁油試料を分析する場合には、前処理により油（炭化水素類、特に PCB 成分と同じ範囲に溶出する芳香族系炭化水素）の除去が非常に重要となっています。

　標準試料分析の場合、絶縁油のクロスコンタミネーションが問題になる可能性は低いですが、希釈操作用の器具や試料保存容器、分析用バイアル等々からのクロスコンタミネーションにより妨害成分が検出される場合があります。フタル酸エステル類が混入すると、微量であっても ECD で高感度に検出されるため、特に注意が必要です。フタル酸エステル類の混入経路は多岐に渡るため、完全に防ぐことは非常に困難です。事前に測定に使用する各種試薬や器具類由来のクロスコンタミネーションを確認しておくことが重要です。
操作ブランクでクロスコンタミネーションの原因を特定するには、前処理操作各工程のブランクを個別に確認する必要があります。例えば、N_2 ガス吹付けやバブリングによる濃縮操作では、使用する N_2 ガスや配管由来のクロスコンタミネーションにより妨害成分が検出される場合があり、使用溶媒のみを濃縮して分析することで確認できます。使用ガスには高純度 N_2 ガスもしくは供給配管にモレキュラーシーブ等不純物除去管を接続してご使用下さい。
最終検液を移し替える場合にはオートインジェクタ(AOC)用バイアルやセプタム等の容器由来のクロスコンタミネーションを確認（使用溶媒のみを入れて測定）しておくことも必要です。クロスコンタミネーションが確認された場合には、器具類の洗浄方法についても検討が必要です。
　最終検液中にフタル酸エステル類等が混入した場合には、前処理で使用する硫酸溶液を添加することにより除去可能な場合があります。過剰量のヘキサンに少量の硫酸を加えても、PCB 成分はヘキサン層に残留しているので、ヘキサン層を分析すれば PCB の損失は殆どありませんが、妨害成分の除去効率や PCB 成分の損失等については、擬似試料や標準試料等を用いてご確認下さい。

4.2　キャピラリ ECD 高感度分析時の注意点

ECD は最も感度の高い GC 検出器ですが選択性は余り高くないため、ゴーストピークや昇温時ベースラインドリフトとなる要因も多岐に渡ります。特に高感度分析時には、注入口ゴム栓（セプタム）由来のゴーストピークの出現や、昇温分析時には液相蒸気量の変化（ブリーディング）やキャピラリカラム接続用グラファイトフェルール由来の溶出成分量変化によってベースラインドリフトが見られる場合があります。

注入口ゴム栓（セプタム）由来のゴーストピークは、セプタム種類によって溶出成分は異なるため、クロマトグラム上で異なるパターンとして出現します。高感度分析時には、目的化合物のピークを妨害する位置にブリーディングが現れないセプタムを選択・使用する必要があります。使用前にアセトン／ヘキサン混合溶液などで数時間抽出後、120℃～150℃程度（LL,HT セプタムは～200℃程度）で数時間コンディショニングを行うことでブリーディングを減少できる場合があります。

使用カラム液相蒸気によるベースラインドリフトは、数時間程度カラムをエージングすることで低減できますが、蒸気量によっては ECD を汚染する場合がありますので、カラム出口は検出器から外してエージングすることをお勧めします。

キャピラリカラム接続用グラファイトフェルール由来の溶出成分量変化によるベースラインドリフトは、使用前にバーナー等で赤熱させ冷却後にカラムへ取り付けることで低減できる場合があります。

セプタム種類等やコンディショニング方法、エージング方法の詳細については、使用される GC の取扱説明書－保守･点検の項や GCsolution のメンテナンスガイドをご参照下さい。

4.3　装置からの排気について

GC-ECD を用いた分析では、測定した PCB 成分は ECD ベントから排出され、Split 分析の場合には Split ベント、Purge ベントから PCB 成分が排出される可能性があります。（Split・Purge ラインでは、通常配管上のシリカゲルトラップに捕集されます。）GC から排出される PCB 成分を除去するには、ECD ベントに金属配管や樹脂チューブなどで PCB をトラップ可能な活性炭チャンバー等に接続して屋外等に排気して下さい。特に PCB 排気用オプション部品はありませんので、必要に応じてご準備下さい。その際、各ガス流路を阻害する大きな抵抗とならないような部品をご選択下さい。

4.4　部品類の廃棄について

PCB 成分が残留している可能性のある部品類（SPL 部品、配管、活性炭等吸着剤）の廃棄にあたっては、PCB 汚染が無いことをご確認下さい。前処理で使用したカートリッジ（充填剤）についても、高濃度試料を処理した場合には、再溶出試験等を行って PCB 成分の残留が無いことをご確認下さい。

4.5　パックドカラムで使用したGC-2014等を用いる場合の注意点

装置の使用履歴によりパックドカラム液相蒸気等でセルが汚染されていると、ノイズレベルが高くなり感度は低下します。そのような場合には、装置（特に ECD）のコンディショニングが必要です。検出器温度を使用温度である 320℃以上（上限は 350℃)、メイクアップガス流量を分析時(60mL/min)の 1.5 倍～2 倍（100mL/min 程度）にして、一晩（12 時間）程度エージングして下さい。（セルの汚染状況によってエージング時間は異なります。）その後、マニュアルで規定されている「装置検出下限(IDL)」を満たしていることをご確認下さい。

GC-2014 キャピラリ ECD で高感度分析の場合には、カラムオーブンの昇温による検出器温度への影響でベースラインドリフトが見られるため、カラムオーブン内検出器下部に保温カップ(P/N221-44671-91、定価 8,100 円、GC-2010 と共用)の追加が必要です。ECD-2014 付属のキャピラリアダプタ(P/N 221-33193-91)を用い、ECD のメイクアップガスが「GC-2014 取扱説明書詳細編 4.5 シングル DET」通りに検出器付属のマニュアルフロコン経由で導入されていることをご確認下さい。同取説の「4.2 デュアル FID を使用したキャピラリ分析（パージ付検出器アダプタを用いる場合)」記載のパージ付検出器アダプタ(旧名称：キャピラリアダプタ,TCD、P/N 221-34012-91、分岐管付キャピラリアダプタ)を用いてパックド INJ を利用して検出器下部からメイクアップガスを供給すると、アダプタに使用しているグラファイトフェルール由来の溶出成分によりセルが汚染され、ベースラインが安定しない場合があります。

更に感度向上とセルの長寿命化には、使用するキャリアガス及びメイクアップガスの純度が重要です。設置要綱書通り、キャリアガス(He)は 99.999%以上、メイクアップガス(N_2)は 99.999%以上のガスが接続され全ガス配管の装置直前にガスフィルタ(221-05619-01)とメイクアップガスラインに酸素トラップ（221-38340-91）が接続されていることをご確認下さい。